

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-149081

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl. G02F 1/1339

C09K 19/06

G02F 1/13

G02F 1/1337

(21)Application number : 09-330813 (71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 17.11.1997 (72)Inventor : AOYAMA KAZUHIRO
SUNAGA MAKI

(54) LIQUID CRYSTAL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress, switching characteristics, such as inversion defect, on the peripheries of structural bodies by disposing a pair of substrates opposite to each other via the selectively disposed structural bodies and setting the Zeta potential of the structural bodies negative.

SOLUTION: The liquid crystal element 10 consists of the structure obtd. by holding liquid crystals 9 between a pair of substrates 1a, 1b consisting of plastics, etc. The substrates 1a, 1b hold the liquid crystals 9 via sealing material 3

consisting of materials, such as epoxy resins, at their peripheral edges, spacers 8 consisting of hard materials, such as silica, to determine the distance between the substrates within the region defined by these sealing material 3 and the selectively disposed structural bodies, such as adhesive particles 6, consisting of adhesive resin materials for making a cell gap constant by adhering the substrates to each other. Members which make the Zeta potential of the surfaces negative in order to ameliorate the alignment defect occurring on the peripheries of the structural bodies, switching characteristics of the liquid crystals and more particularly the inversion defect at the chiral smectic liquid crystals are used for at least one member of the structural bodies.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The liquid crystal device which the substrate of ***** and this pair counters through the structure prepared alternatively by the liquid crystal device which comes to pinch liquid crystal between the substrates of the pair which carries out phase opposite, and is characterized by the F-potential of this structure being negative.

[Claim 2] The liquid crystal device according to claim 1 whose F-potential of said structure is -13mV or less.

[Claim 3] Said structure is a liquid crystal device according to claim 1 which processes the front face of a base material.

[Claim 4] The liquid crystal device according to claim 1 which is an adhesion particle which said structure pastes up on the inside of the substrate of a pair.

[Claim 5] The liquid crystal device according to claim 4 to which said adhesion particle processes the front face of an epoxy resin.

[Claim 6] The liquid crystal device according to claim 1 said whose structure is the spacer which specifies the gap between the substrates of a pair.

[Claim 7] The liquid crystal device according to claim 1 in which said structure has an adhesive property.

[Claim 8] The liquid crystal device according to claim 1 said whose liquid crystal is chiral smectic liquid crystal.

[Claim 9] The liquid crystal device according to claim 1 which is a liquid crystal constituent containing the fluorine content liquid crystal compound which said liquid crystal has a part for a fluorocarbon part and a hydrocarbon end, and this both-ends part is therefore combined with a core, and has a smectic intermediate phase or a potential smectic intermediate phase.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal device used for a flat-panel display, a projection display, a printer, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Before, CRT is known as a display used most broadly and it is widely used as a monitor of animation outputs, such as TV and VTR, or a personal computer. However, degradation according to printing in that the scan stripes according [CRT] to a flicker or the lack of resolution to the property top and a static image etc. reduce visibility **** is *****.

Moreover, recently, it turns out that the electromagnetic wave which CRT generates has a bad influence on the body, and there is a possibility of injuring a VTD operator's health. Since it has the still larger volume to structure top screen back, space-saving-ization of office or a home has been checked.

[0003] There is a liquid crystal display component to solve the fault of such CRT. For example, there is a thing of the passive-matrix type which has a predominance in respect of cost as one of the liquid crystal display components using TN liquid crystal. Since this liquid crystal display component had the trouble of generating a cross talk at the time of a time-sharing drive with the matrix electrode structure which made the pixel consistency high, the number of pixels was restricted. Moreover, as a liquid crystal display component used extensively in recent years, the panel equipped with TFT for every pixel is typical. In this TFT type, it is raised as an inadequate point that an angle-of-visibility property is narrow, that a large area process is difficult, that drive power is high, etc.

[0004] Application development of the display device (JP,56-107216,A, U.S. Pat. No. 4367924 specification) using the chiral smectic liquid crystal in which the

bistability proposed by Clerks (Clark), and Lagerwall and others (Lagerwall) is shown as a means to solve these faults is furthered.

[0005] As liquid crystal which consists of this bistability, the ferroelectric liquid crystal which generally consists of chiral smectic C layer or H layers of chiral smectic one is used. Since this ferroelectric liquid crystal performs reversal switching by spontaneous polarization, it can realize a bistability with memory nature. For this reason, in a passive-matrix configuration, the small pulse drive of duty ratio is possible, and a low power drive is more possible than a TFT type. Moreover, since a matrix configuration can adopt easily, large area-ization can be realized easily. Since there is a size of the angle of visibility which is the description that a ferroelectric liquid crystal is still bigger, it becomes possible to compensate a TFT type weak spot.

[0006] the problem of a zigzag-like orientation defect occurring and reducing contrast remarkably in the display device using such chiral smectic liquid crystal as indicated by "the structure and the physical properties" (Corona Publishing, Atsuo Fukuda, the Hideo Takezoe work, **, 1990) of a ferroelectric liquid crystal, for example -- *****. The layer structure of the chiral smectic liquid crystal with which this defect was supported between vertical substrates originates in forming two kinds of Chevron structures. Improve the Chevron structure which has such a fault recently, the layer structure called book-shelf or the structure near it is made to appear, and there is a motion that a good liquid crystal device will be realized by high contrast. (For example, the volume "next-generation liquid crystal display and liquid crystal ingredient" CMC Co., Ltd., and for Atsuo Fukuda, 1992)

[0007] As a liquid crystal ingredient which makes a book-shelf or the structure near it appear, the liquid crystal compound (U.S. Pat. No. 5262082, the international application patent WO 93/No. 22392, the international congress P-46 on the 1993 4th ferroelectric liquid crystal per year, Mark.D.Radcliffe et al.) with a perfluoro ether side chain is indicated. Not using external places, such as electric field, ** can also appear the structure where a book-shelf or the layer

angle of inclination near it is small, and this liquid crystal fits the high speed, the high definition, the liquid crystal device of a large area, and the display.

[0008] In the panel using chiral smectic liquid crystal, the substrate of a pair pastes up by the sealant in the periphery section, and a spacer is alternatively arranged in a substrate, and the gap in a substrate is maintained. However, since shearing stress works between vertical substrates by the impact from the outside and layer structure is destroyed, the panel using this chiral smectic liquid crystal has the essential fault that an orientation condition is spoiled. Therefore, the vertical substrate was pasted up by a certain approach, and the technique of making deformation over the impact from the outside the minimum is taken. For example, in order to control gap of a vertical substrate on the whole panel, he is trying to secure overall reinforcement by making minute adhesion particles scattered.

[0009] Generally as for SUBESA used in order to maintain an above-mentioned adhesion particle and an above-mentioned cel gap, wet (wet) or dry type (dry) spraying is performed. In wet spraying, volatile solvents, such as ethanol and isopropyl alcohol, were made to distribute an ingredient, and this is sprayed from the nozzle with nitrogen gas etc. In dry type, the ingredient distributed into gases, such as air and nitrogen gas, is sprinkled to the substrate.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For maintenance of the cel gap between the substrates of a pair, for adhesion between a spacer or the substrate of a pair, existence of the spontaneous polarization of that the structures, such as an adhesion particle and a sealant, ***** alternatively itself or liquid crystal attracts the maldistribution of the charge in the liquid crystal in these structure circumference, and the field of poor switching (poor reversal) of the liquid crystal in the structure circumference occurs in such a liquid crystal panel. So, in this invention, it aims at controlling the switching characteristic of poor reversal of the structure circumference by adjusting the potential on the front face of the structure alternatively prepared between the substrates of a pair.

[0011]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is a liquid crystal device which the substrate of ***** and this pair counters through the structure prepared alternatively by the liquid crystal device which comes to pinch liquid crystal between the substrates of the pair which carries out phase opposite, and is characterized by the F-potential of this structure being negative.

[0012] As for said structure, in this invention, it is desirable to process the front face of a predetermined base material and to adjust the F-potential of this front face.

[0013]

[Embodiment of the Invention] In the liquid crystal device constituted by this invention arranging liquid crystal between the substrate of a pair with the electrode for impressing an electrical potential difference on the substrate of the pair which carries out phase opposite at least at one side, and the orientation control film, and said substrate The surface potential of the structure alternatively prepared between the substrates (vertical substrate) of a pair is specified, and it becomes possible by making negative F-potential of the front face of this structure to prevent the defect of the poor orientation of this structure circumference, and poor reversal.

[0014] Hereafter, this invention is explained to a detail. Drawing 1 is the schematic diagram showing 1 operation gestalt of the configuration of the liquid crystal device of this invention. As shown in this drawing, the liquid crystal device 10 has structure which pinched liquid crystal 9 between the substrate 1a which consists of glass of a pair, plastics, etc., and 1b.

[0015] The electrodes 4a and 4b which become Substrates 1a and 1b from ingredients for impressing an electrical potential difference to liquid crystal 9, respectively, such as ITO, are formed in the shape of a stripe, for example, these cross mutually and form matrix electrode structure. Moreover, on electrode 4a and 4b, liquid crystal 9 is touched and the orientation control film 5a and 5b which functions as controlling this orientation condition is formed. As these

orientation control film 5a and 5b, the film with which uniaxial orientation processing was performed to at least one side is applied.

[0016] As the formation approach of the uniaxial orientation control film, on a substrate, for example by solution coating, vacuum evaporationo, or sputtering Silicon monoxide, a silicon dioxide, an aluminum oxide, a zirconia, magnesium fluoride, Cerium oxide, cerous fluoride, a silicon nitride, silicon carbide, Inorganic substances, such as a boron nitride, and polyvinyl alcohol, polyimide, Polyimidoamide, polyester, a polyamide, polyester imide, Poly paraxylene, a polycarbonate, a polyvinyl acetal, polyvinyl chloride, After carrying out coat formation using polystyrene, a polysiloxane, cellulosic resin, melamine resin, urea resin, acrylic resin, etc., it is obtained by carrying out rubbing (rubbing) of the front face with velvet, cloth, etc. Moreover, the method vacuum evaporationo of slanting vapor-deposited from the method of slanting of a substrate can use an oxide or nitrides, such as SiO, etc.

[0017] The substrates 1a and 1b of a pair are in the field determined by the sealant 3 which consists of ingredients, such as an epoxy resin, in the periphery section, and this sealant 3 (especially inside of a viewing area). Liquid crystal 9 is pinched through the structure prepared alternatively [the adhesion particle 6 grade which consists of an adhesive resin ingredient] in order to paste up between the spacer 8 which consists of hard material which determines the distance between substrates (cel gap), such as a silica, and a substrate and to attain fixed-ization of a cel gap.

[0018] a part of this structure [at least] -- that from which surface F-potential serves as negative is used that material should improve the poor orientation which may be produced around it, the switching characteristic of liquid crystal, especially the poor reversal in the chiral smectic liquid crystal mentioned above. As an example of an adhesion particle, what processed the front face of adhesion particles, such as an epoxy resin, with the aluminum hydroxide or the zinc oxide, the thing coated with PVDF resin (2-vinylidene fluoride), and the thing to which the Teflon particle was made to adhere are used among these

structures, for example. What F-potential coated with the front face of hard material, such as a silica, with PVDF resin as an example of a negative spacer is mentioned. As an example of a sealant, what mixed an above-mentioned aluminum hydroxide and an above-mentioned zinc oxide is mentioned into a sealant.

[0019] As for the F-potential of the structure, it is desirable to adjust so that it may become the range of -13mV or less. As a minimum, it is about -500mV preferably in consideration of the drive property of liquid crystal.

[0020] Many of minute particles like the colloidal particle currently distributed in a solution are electrically charged in forward or negative by dissociation of a surface polar group, or adsorption of ion. Therefore, the ion cloud called a diffusion electric double layer to the surroundings of a colloidal particle exists, and many electrolyte ion (it is called a counter ion) with the surface charge of a particle and the charge of an opposite sign exists overwhelmingly compared with the ion (it is called subion) of a same sign in this ion cloud. If electric field are applied to this system from the exterior, electrophoresis of the colloidal particle will be carried out to the sign and opposite direction of that charge. This migration rate and the potential calculated taking the strength of applied voltage (electric field) and hydrodynamic effectiveness (the viscosity of a solvent, dielectric constant, etc.) into consideration are F-potential. ("Physical chemistry of F-potential particle interface" scientist company, Fumio Kitahara et al., 1995) F-potential serves as the important information source as an index of control of distribution, condensation, stability, and the functionality of a particle.

[0021] About the F-potential of the above-mentioned structure, the value calculated, for example by the electrophoresis method is shown. The electrophoresis method is widely used, in order to ask for the F-potential of a particle, and it uses exercising, if electric field are made to act on the electrified colloidal particle. If whenever [electrophoretic mobility / of the particle per unit electric field /, i.e., migration of particle,] (mobility) is set to U_e ($m^2V^{-1}S^{-1}$) at this time and the formula of Smoluchowski is applicable, F-potential zeta will be

[0022].

[Equation 1] It becomes $\zeta = \eta U_e / (\epsilon_r \epsilon_0)$. η of the coefficient of viscosity of a medium and ϵ_r is [the specific inductive capacity of a medium and ϵ_0] the dielectric constants of vacuum. It asks by $\zeta = 12.8 U_e \times 10^8 mV$ according to a drainage system at SI unit at the time of 25 degrees C. Therefore, F-potential can be found if the electrophoretic mobility of a particle is measured.

[0023] Moreover, when the structure has the shape of tabular or a sheet, it can ask for the F-potential on the front face of a solid-state with the surface potential of a sample about the F-potential of a sample using the electroendosmose style produced into the touching liquid (monitor particle).

[0024] In addition, the structure this F-potential of whose is negative can be applied to **** in the liquid crystal cell which has ***** between the substrates of a pair as shown in JP,2-36930,B and JP,61-7822,A, and brings about the effectiveness of improving the circumference orientation of this **** circumference.

[0025] Among the above-mentioned structures, 200-400 particle size /of a spacer 8 is preferably distributed by the consistency of 2 mm in about 1-10 micrometers and a component, and the particle size of the adhesion particle 6 is preferably distributed by the consistency of about 5-20 micrometers and 70-260 piece/mm².

[0026] Effectiveness remarkable in improvement in display grace is brought about by making the F-potential negative at least, since the plane area which especially an adhesion particle carries out adhesion immobilization of between substrates, does so the function which maintains at homogeneity the cel gap determined by the spacer, and touches the substrate per piece is larger, and preventing generating of the poor orientation in the circumference, and poor reversal among the above-mentioned structures.

[0027] As liquid crystal 9, chiral smectic liquid crystal etc. is used, for example. It has a part for a fluorocarbon part and a hydrocarbon end in order to acquire higher contrast as an example of this liquid crystal, and therefore this both-ends

part is combined with a core, and the liquid crystal constituent containing a fluorine content liquid crystal compound with a smectic intermediate phase or a potential smectic intermediate phase is used. Moreover, antiferroelectricity liquid crystal can also be used as liquid crystal 9.

[0028]

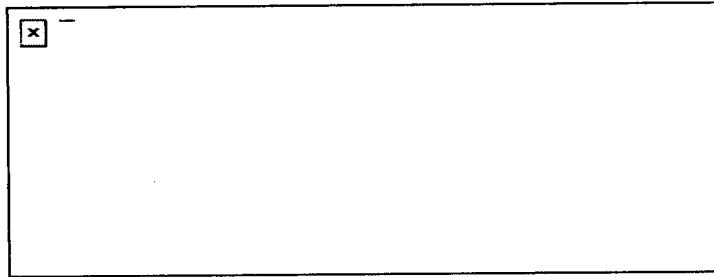
[Example] An example is given to below and this invention is concretely explained to it.

[0029] The liquid crystal device of a configuration of being shown in example 1 drawing 1 was created. the front face of the substrates la and lb which consist of glass in this example -- respectively -- the ITO film of 100nm thickness -- a spatter -- forming -- FOTORISO -- by law, patterning was carried out to the shape of a stripe, and Electrodes (transparent electrode) 4a and 4b were formed.

[0030] Besides, the polyimide film which has the following structure was formed in Substrate la by the thickness of about 5nm by spinner spreading / heating baking processing.

[0031]

[Formula 1]



[0032] With the rubbing cloth which has a nylon pile on the above-mentioned polyimide film front face, delivery of 0.3mm and a substrate was made [the engine speed of a rubbing roller] into 50 mm/sec for the amount of pushing of 1000rpm and a rubbing cloth, and rubbing processing of two uni directionals was performed and it was referred to as orientation control film 5a. .

[0033] On the other hand, in Substrate lb, it is SnO₂ of an antimony dope. The silica solution which distributed the ultrafine particle (particle size of about 10nm)

was applied with the spinner, stoving processing was performed, and orientation control film 5b with a thickness of about 150nm was formed.

[0034] Substrate 1a -- as a spacer -- a catalyst -- formation -- wet spraying of the : [by industrial incorporated company] true **** (mean particle diameter of 2.4 micrometers) was carried out by 300-piece [/mm] 2 consistency, and 130 pieces /carried out wet spraying by the consistency of 2 mm at Substrate 1b using isopropyl alcohol by making an adhesion particle into a dispersion medium. As an adhesion particle, what adhered : hydroxylation aminium B-1403 by Nippon Light Metal Co., Ltd. to the front face of : adhesion particle (TOREPARU, mean particle diameter of 5.5 micrometers) by Toray Industries, Inc. was used.

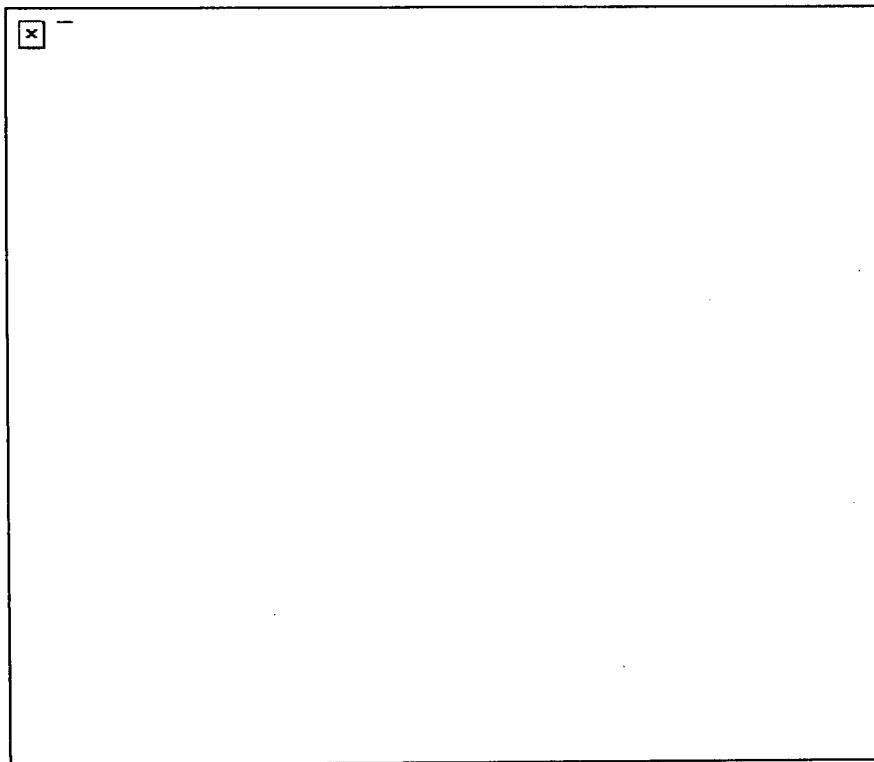
[0035] furthermore, the substrate 1b -- as a sealant -- the Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make -- :SUTORAKUTO bond XN-21F were applied, it stuck so that transparent electrodes 4a and 4b might intersect perpendicularly mutually, and the empty cel was created. From the liquid crystal inlet of this empty cel, the fluorine content liquid crystal constituent shown below was poured in, and the component (cel) was produced.

[0036] In addition, substrate size and the spreading configuration of a sealant were set up like drawing 2. The substrate of a pair pair was made to rival after spreading of a sealant, after establishing the inlet 21 and the tap hole 22 in both the shorter sides of a substrate and carrying out vacuum suction to them in the state of an empty cel (panel), the cel was kept at 105 degrees C by having made the tap hole 22 side into one atmospheric pressure, having made inlet side 21 as two atmospheric pressures, and liquid crystal was poured in into the cel by differential pressure. The inlet 21 and the tap hole 22 were closed after impregnation by : SUTORAKUTO bond EW[by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.]-460NF.

[0037] The liquid crystal compound which constitutes the liquid crystal constituent used by this invention is shown below.

[0038]

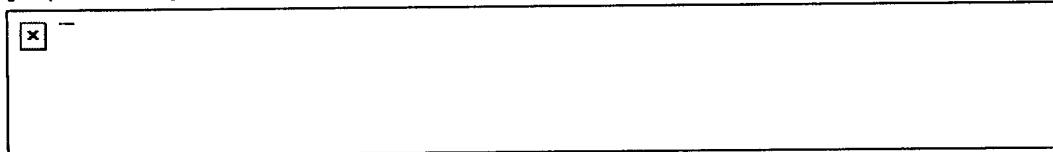
[Formula 2]



[0039] The physical-properties parameter of this constituent (weight ratio: compound A / B/C/D/E=46/15/30/5/2) is shown below.

[0040]

[Equation 2]



[0041] The F-potential of the spacer used here and an adhesion particle was measured by Otsuka electronic incorporated company make and LEZA-600 in isopropyl alcohol. In this system of measurement, it asks for the F-potential of a particle using electrophoresis light scattering measurement (laser-doppler method). Consequently, the F-potential of 10.5mV and an adhesion particle of the F-potential of a spacer was -13.3mV.

[0042] When this liquid crystal cell was observed under the polarization

microscope and the following criteria performed evaluation of an orientation defect and poor reversal, in this example, the orientation defect or the defect of poor reversal were not accepted at all from the adhesion particle circumference. However, about a spacer, although it was in the condition of poor orientation, the defect of poor reversal was not produced. Furthermore, random orientation produced about 500-micrometer field from the sealant time, and orientation was poor.

[0043] Evaluation of a spacer, the orientation defect about the adhesion particle circumference, and poor reversal was performed as follows.

[0044] (Evaluation of an orientation defect) The component was made into the black condition under the polarizing plate (cross Nicol's prism) of a pair, this was observed, and the generating number of the discontinuity defect of a layer (smectic layer) normal estimated with the adhesion particle and the spacer as the starting point. The generating number of a defect is [0-4 adhesion particles or a spacer] 80% or more in a measurement field. When five or more adhesion particles or spacers are less than 20% in a measurement field, it is supposed that orientation is good about the applicable structure of the component. The generating number of a defect was [0-4 adhesion particles or a spacer] less than 80% in the measurement field, and when five or more adhesion particles or spacers were 20% or more in a measurement field, it carried out to poor orientation (defect) about the applicable structure of the component.

[0045] An inverse video is performed for a component under the polarizing plate (cross Nicol's prism) of a pair. (Evaluation of poor reversal) The adhesion particle or spacer which observes this during a drive and less than about 8-micrometer reversal domain produces is about 80% or more. When the adhesion particle or spacer which reversal domain about 8 micrometers or more produces is less than about 20% in a measurement field, it is supposed that reversal is good about the applicable structure of the component. The adhesion particle or spacer which less than about 8-micrometer reversal domain produces was less than about 80% in the measurement field, and when the adhesion particle or spacer

which reversal domain about 8 micrometers or more produces was about 20% or more in a measurement field, it considered as the defect of poor reversal about the applicable structure of the component.

[0046] In addition, microscope observation of the 800micrometerx800micrometer field was mostly carried out in the center section, and evaluation of the above-mentioned spacer and an adhesion particle was judged [of the component] by whether the spacer in this field or the surrounding condition of an adhesion particle has been the above-mentioned criteria. About evaluation of the poor orientation in the sealant case, when the random orientation section of a field 400 micrometers or more had arisen into display area with the seal time as the starting point, it carried out to poor orientation.

[0047] The liquid crystal cell was created by the same approach as example of comparison 1 example 1, and the same liquid crystal was poured in. However, : adhesion particle (TOREPARU) by Toray Industries, Inc. was used as an adhesion particle. The F-potential of the adhesion particle used here is +53mV, and is *****. When this liquid crystal cell was observed under the polarization microscope, about the circumference of an adhesion particle, the defect (8 micrometers or more) of poor reversal in which poor orientation was generated and the direction HEMEMORI nature of a layer failed was accepted. Furthermore, it was in the condition of the same poor orientation as an example 1 also at the spacer circumference and seal time.

[0048] The liquid crystal cell was created by the same approach as example 2 example 1, and the same liquid crystal was poured in. however -- as an adhesion particle -- the front face of : adhesion particle (TOREPARU) by Toray Industries, Inc. -- made in Hakusui, Inc. -- what adhered :zinc oxide (zinc white No. 1) was used. The F-potential of the adhesion particle used here is -33.5mV, and is *****.

[0049] When this liquid crystal cell was observed under the polarization microscope like the example 1, the defect of the poor orientation from the adhesion particle circumference and poor reversal was not accepted. However, about the spacer circumference and seal time, it was in the condition of poor

orientation.

[0050] The liquid crystal cell was created by the same approach as example 3 example 1, and the same liquid crystal was poured in. however -- as a spacer -- a catalyst -- formation -- the front face of : [by industrial incorporated company] true **** (particle size of 2.4 micrometers) -- the Mitsubishi Chemical, Inc. make -- what coated :KYNAR (PVDF resin) was used. The F-potential of the spacer used here is -40.5mV, and is *****.

[0051] When this liquid crystal cell was observed under the polarization microscope like the example 1, the orientation condition about a spacer and the adhesion particle circumference is good, and the defect of poor reversal was not accepted (reversal was good). However, it was in the condition of poor orientation at the seal time.

[0052] The liquid crystal cell was created by the same approach as example of reference 1 example 1, and the same liquid crystal was poured in. however -- as a sealant -- the Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make -- made in [whose F-potential is -35.0mV :SUTORAKUTO bond XN-21F] Hakusui, Inc. -- what mixed :zinc oxide (zinc white No. 1) was used. When this liquid crystal cell was observed under the polarization microscope like the example 1, the field of the orientation defect of a from in the seal case was 200 micrometers or less.

[0053]

[Effect of the Invention] By specifying the F-potential of the structure alternatively prepared between substrates in this invention like explained above, it becomes possible to prevent the defect of the poor orientation of this structure circumference, and poor reversal, and the liquid crystal device excellent in the display property is realized.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing 1 operation gestalt of the configuration of the liquid crystal device of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the relation of the dimension of a substrate and sealant formation to the component of the example of this invention.

[Description of Notations]

1a, 1b Substrate

3 Sealant

4a, 4b Electrode

5a, 5b Orientation control film

6 Adhesion Particle

8 Spacer

9 Liquid Crystal

10 Liquid Crystal Device

21 Inlet

22 Tap Hole

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-149081

(43)公開日 平成11年(1999)6月2日

(51)Int.Cl.^o

G 02 F 1/1339

C 09 K 19/06

G 02 F 1/13

1/1337

識別記号

5 0 0

5 0 0

5 1 0

F I

G 02 F 1/1339

5 0 0

C 09 K 19/06

G 02 F 1/13

5 0 0

1/1337

5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 FD (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-330813

(22)出願日

平成9年(1997)11月17日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 青山 和弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 須永 真樹

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

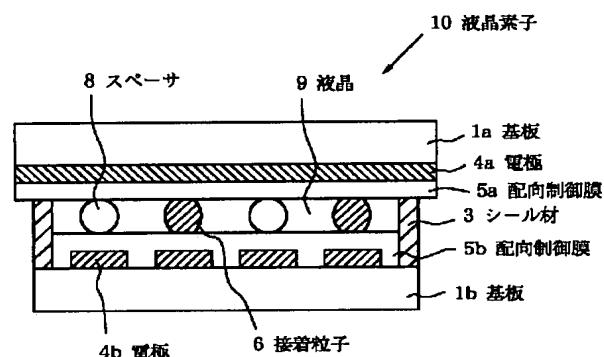
(74)代理人 弁理士 渡辺 徳廣

(54)【発明の名称】 液晶素子

(57)【要約】

【課題】 基板間に選択的に設けられる構造体周辺の配向不良、反転不良の欠陥を防ぐことが可能となり、表示特性に優れた液晶素子を提供する。

【解決手段】 相対向する一対の基板1a、1b間に液晶9を挟持してなる液晶素子であつて、該一対の基板1a、1bが接着粒子6等の構造体を介して対向し、該接着粒子6のゼータ電位が負である液晶素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 相対向する一対の基板間に液晶を挟持してなる液晶素子であつて、該一対の基板が選択的に設けられた構造体を介して対向し、該構造体のゼータ電位が負であることを特徴とする液晶素子。

【請求項2】 前記構造体のゼータ電位が-13mV以下である請求項1記載の液晶素子。

【請求項3】 前記構造体は母材の表面を処理したものである請求項1記載の液晶素子。

【請求項4】 前記構造体が一対の基板の内面に接着する接着粒子である請求項1記載の液晶素子。

【請求項5】 前記接着粒子がエボキシ樹脂の表面を処理したものである請求項4記載の液晶素子。

【請求項6】 前記構造体が一対の基板間のギャップを規定するスペーサーである請求項1記載の液晶素子。

【請求項7】 前記構造体が接着性を有する請求項1記載の液晶素子。

【請求項8】 前記液晶がカイラスマクチック液晶である請求項1記載の液晶素子。

【請求項9】 前記液晶がフルオロカーボン部分及び炭化水素末端部分を有し、該両末端部分が中心核によつて結合され、スマクチック中間相又は潜在的スマクチック中間相を持つフッ素含有液晶化合物を含有する液晶組成物である請求項1記載の液晶素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、フラットパネルディスプレイ、プロジェクションディスプレイ、プリンタなどに使用される液晶素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、最も広範囲に用いられてきているディスプレイとしてCRTが知られており、TVやVTR等の動画出力、あるいはパソコンのモニターとして広く用いられている。しかしながら、CRTはその特性上、静止画像に対してはフリッカや解像度不足による走査縞などが視認性を低下させたり、焼き付きによる劣化が起こつたりする。また、最近ではCRTが発生する電磁波が人体に悪影響を及ぼすことが分かり、VTD作業者の健康を害する恐れがある。さらに構造上画面後方に広い体積を有するためオフィスや家庭の省スペース化を阻害している。

【0003】 この様なCRTの欠点を解決するものとして液晶表示素子がある。例えば、TN液晶を用いた液晶表示素子の一つとしてコスト面で優位性を持つ単純マトリクスタイプのものがある。この液晶表示素子は画素密度を高くしたマトリクス電極構造での時分割駆動時に、クロストークを発生するという問題点を有しているため、画素数が制限されていた。また、近年、広範に用いられてきている液晶表示素子としては、各画素毎にTFTを備えたパネルが代表的である。このTFTタイプに

おいて不十分な点として、視野角特性が狭いこと、大面積プロセスが困難なこと、駆動電力が高いことなどがあげられる。

【0004】 これらの欠点を解決する手段として、クラーク(Clark)およびラガーウォル(Lagerwall)らにより提案された双安定性を示すカイラスマクチック液晶を用いた表示素子(特開昭56-107216号公報、米国特許第4367924号明細書)の応用開発が進められている。

【0005】 この双安定性からなる液晶としては、一般にカイラスマクチックC層またはカイラスマクチックH層からなる強誘電性液晶が用いられている。この強誘電性液晶は自発分極により反転スイッチングを行うため、メモリー性のある双安定性を実現できる。このため単純マトリクス構成においてデューティー比の小さいパルス駆動が可能で、TFTタイプよりも低電力駆動が可能である。また、マトリクス構成が容易に採用できるため、大面積化が容易に実現できる。さらに強誘電性液晶の大きな特徴である視野角の広さがあるため、TFTタイプの弱点を補うことが可能となる。

【0006】 この様なカイラスマクチック液晶を用いた表示素子においては、例えば「強誘電性液晶の構造と物性」(コロナ社、福田敦夫、竹添秀雄著、編、1990年)に記載されているようにジグザグ状の配向欠陥が発生してコントラストを著しく低下させるという問題があつた。この欠陥は上下基板間に担持されたカイラスマクチック液晶の層構造が2種類のシェブロン構造を形成していることに起因している。最近、この様な欠点を持つシェブロン構造を改良し、ブックシェルフといわれる層状構造あるいはそれに近い構造を現出させ、高コントラストで良好な液晶素子を実現しようという動きがある。(例えば、「次世代液晶ディスプレイと液晶材料」(株)シーエムシー、福田敦夫編、1992年)

【0007】 ブックシェルフあるいはそれに近い構造を現出させる液晶材料としては、パーフルオロエーテル側鎖を持つ液晶化合物(米国特許第5262082号、国際出願特許WO93/22392号、1993年第4回強誘電性液晶国際会議P-46、Mark.D.Radcliffeら)が開示されている。この液晶は、電場などの外部場を用いともブックシェルフあるいはそれに近い層傾き角の小さな構造を現出することができ、高速、高精細、大面積の液晶素子、表示装置に適している。

【0008】 カイラスマクチック液晶を用いたパネルにおいては、一対の基板がその周縁部でシール材により接着され、また基板内にスペーサーが選択的に配置され基板内のギャップが維持されている。しかし、かかるカイラスマクチック液晶を用いたパネルは、外部からの衝撃により上下基板間にすり応力が働き層構造が破壊されるために、配向状態が損なわれるという本質的な欠点

を有している。そのため上下基板を何らかの方法で接着し、外部からの衝撃に対しての変形を最小限にする手法を取っている。例えば、パネル全体に上下基板のズレを抑制するために、微小接着粒子を散在させることで全体的な強度を確保するようにしている。

【0009】前述の接着粒子やセルギャップを維持するために用いるスペーサーは、一般に湿式（ウェット）あるいは乾式（ドライ）散布が行われている。湿式散布では材料をエタノールやイソプロピルアルコール等の揮発性の溶剤に分散させ、これを窒素ガス等によりノズルから噴霧している。乾式では空気や窒素ガス等の気体に分散した材料を基板に散布している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】このような液晶パネルでは、一対の基板間のセルギャップの維持のためスペーサーあるいは一対の基板間の接着のために、接着粒子やシール材といった構造体が選択的に存在すること自体、または液晶の自発分極の存在がこれら構造体周辺での液晶中の電荷の偏在を誘引し、構造体周辺での液晶のスイッチング不良（反転不良）の領域が発生する。そこで本発明では、一対の基板間に選択的に設けられた構造体表面の電位を調整することで、構造体周辺の反転不良等のスイッチング特性を抑制することを目的としたものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、相対向する一対の基板間に液晶を挟持してなる液晶素子であつて、該一対の基板が選択的に設けられた構造体を介して対向し、該構造体のゼータ電位が負であることを特徴とする液晶素子である。

【0012】本発明においては、前記構造体は所定の母材の表面を処理し、該表面のゼータ電位を調整したものであることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、相対向する一対の基板上に少なくとも一方に電圧を印加するための電極、配向制御膜を有した一対の基板、および前記基板間に液晶を配置して構成される液晶素子において、一対の基板（上下基板）間に選択的に設けられた構造体の表面電位を規定したものであり、該構造体の表面のゼータ電位を負にすることにより該構造体周辺の配向不良、反転不良の欠陥を防ぐことが可能となる。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。図1は、本発明の液晶素子の構成の一実施形態を示す概略図である。同図に示すように、液晶素子10は、一対のガラス、プラスチック等からなる基板1a及び1b間に液晶9を挟持した構造となっている。

【0015】基板1a、1bには、夫々液晶9に電圧を印加するための、ITO等の材料からなる電極4a、4bがストライプ状に形成されており、例えばこれらが互

いに交差してマトリックス電極構造を形成している。また、電極4a、4b上には、液晶9に接し、この配向状態を制御するように機能する配向制御膜5a、5bが形成されている。該配向制御膜5a、5bとしては、少なくとも一方に一軸配向処理が施された膜が適用される。

【0016】一軸配向制御膜の形成方法としては、例えば、基板上に溶液塗工または蒸着あるいはスパッタリング等により、一酸化珪素、二酸化珪素、酸化アルミニウム、ジルコニア、フッ化マグネシウム、酸化セリウム、フッ化セリウム、シリコン窒化物、シリコン炭化物、ホウ素窒化物などの無機物や、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリエステル、ポリアミド、ポリエステルイミド、ポリパラキシレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリシロキサン、セルロース樹脂、メラミン樹脂、ウレア樹脂、アクリル樹脂などを用いて被膜形成した後、表面をビロード、布等で摺擦（ラビング）することにより得られる。またSiOなどの酸化物あるいは窒化物などを基板の斜方から蒸着する斜方蒸着なども用い得る。

【0017】一対の基板1a、1bは、その周縁部においてエポキシ樹脂等の材料からなるシール材3、及び該シール材3により決定された領域内（特に表示領域内）で、基板間の距離（セルギャップ）を決定する、シリカ等の硬質材からなるスペーサー8、及び基板間を接着しセルギャップの一定化を図るべく接着性の樹脂材料からなる接着粒子6等の選択的に設けられた構造体を介して、液晶9を挟持している。

【0018】かかる構造体の少なくとも一部材は、その周辺に生じ得る配向不良、液晶のスイッチング特性、特に前述したカイラスメクチック液晶での反転不良を改善すべく、表面のゼータ電位が負となるものが用いられる。かかる構造体のうち接着粒子の具体例としては、例えば、エポキシ樹脂等の接着粒子の表面を水酸化アルミニウムや酸化亜鉛で処理したもの、PVDF樹脂（2-フッ化ビニリデン）によりコーティングしたもの、テフロン粒子を付着させたものが用いられる。ゼータ電位が負のスペーサーの具体例としては、シリカ等の硬質材の表面をPVDF樹脂によりコーティングしたものが挙げられる。シール材の具体例としては、シール材の中に上述の水酸化アルミニウムや酸化亜鉛を混合したものが挙げられる。

【0019】構造体のゼータ電位は-13mV以下の範囲となるよう調整することが望ましい。下限としては液晶の駆動特性を考慮し、好ましくは-500mV程度である。

【0020】溶液中に分散しているコロイド粒子のような微小粒子の多くは、表面極性基の解離やイオンの吸着によって電気的に、正または負に帯電している。そのため、コロイド粒子のまわりに拡散電気二重層と呼ばれる

イオン雲が存在し、このイオン雲の中には粒子の表面電荷と反対符号の電荷を持つ電解質イオン（対イオンと呼ぶ）が、同符号のイオン（副イオンと呼ぶ）に比べ圧倒的に多く存在する。この系に外部から電場をかけるとコロイド粒子はその電荷の符号と反対方向に電気泳動する。この泳動速度、印加電圧（電場）の強さと流体力学的な効果（溶媒の粘度、誘電率等）を考慮に入れて計算される電位がゼータ電位である。（「ゼータ電位 微粒子界面の物理化学」サイエンティスト社、北原文雄ら、1995年）ゼータ電位は、分散、凝集、安定性および粒子の機能性の制御の指標として、重要な情報源となっている。

【0021】上記構造体のゼータ電位については、例えば電気泳動法により求められた値を示す。電気泳動法は粒子のゼータ電位を求めるために広く用いられており、帯電したコロイド粒子に電場を作用させると運動することを利用している。この時、単位電場当りの粒子の電気泳動度、即ち粒子の泳動度（移動度）を U_e ($m^2V^{-1}S^{-1}$) とすると、Smoluchowski の式を適用できれば、ゼータ電位 ζ は

【0022】

$$【\text{数1}] \quad \zeta = \eta U_e / \epsilon_r \epsilon_0$$

となる。 η は媒質の粘性率、 ϵ_r は媒質の比誘電率、 ϵ_0 は真空中の誘電率である。水系で 25°C の時、SI 単位系では、 $\zeta = 12.8 U_e \times 10^8 \text{ mV}$ で求められる。従って、粒子の電気泳動度を測定すればゼータ電位が求まる。

【0023】また、構造体が板状もしくはシート状である場合、サンプルのゼータ電位について、サンプルの表面電位によって、接する液体（モニター粒子）に生じる電気浸透流を利用して、固体表面のゼータ電位を求めることができる。

【0024】尚、かかるゼータ電位が負である構造体は、特公平2-36930号公報、特開昭61-7822号公報に示すような一対の基板間に融壁構造を有する液晶セルにおける融壁に適用することができ、かかる融

壁周辺の周辺配向を改善するといった効果をもたらす。

【0025】上記構造体のうち、スペーサー8の粒径は好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、そして素子内において好ましくは $200 \sim 400$ 個/ mm^2 の密度で分散配置され、接着粒子6の粒径は好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度、そして $70 \sim 260$ 個/ mm^2 の密度で分散配置される。

【0026】上記構造体のうち接着粒子は特に基板間を接着固定し、スペーサーにより決定されるセルギャップを均一に保つ機能を奏し、1個あたりの基板に接する平面積がより大きいため少なくともそのゼータ電位を負とし、周辺での配向不良、反転不良の発生を防止することで表示品位の向上に顕著な効果がもたらされる。

【0027】液晶9としては、例えば、カイラルスマクチック液晶等が用いられる。該液晶の具体例としては、より高いコントラストを得るべく、フルオロカーボン部分及び炭化水素末端部分を有し、該両末端部分が中心核によつて結合され、スマクチック中間相又は潜在的スマクチック中間相を持つフッ素含有液晶化合物を含有する液晶組成物が用いられる。また、液晶9として、反強誘電性液晶を用いることもできる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

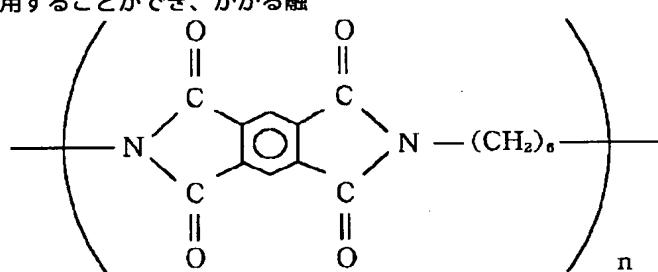
【0029】実施例1

図1に示す構成の液晶素子を作成した。本実施例において、ガラスからなる基板1a、1bの表面にはそれぞれ 100 nm 厚のITO膜をスパッタ法によって形成し、フォトリソ法によってストライプ状にパターニングして電極（透明電極）4a、4bを形成した。

【0030】この上に、基板1aには下記の構造を有するポリイミド膜を、スピナー塗布・加熱焼成処理により約 5 nm の厚さで形成した。

【0031】

【化1】



【0032】上記ポリイミド膜表面にナイロンパイルを有するラビング布で、ラビングローラーの回転数を 1000 rpm 、ラビング布の押し込み量を 0.3 mm 、基板の送りを 50 mm/sec とし、片方向2回のラビング処理を行い、配向制御膜5aとした。

【0033】一方、基板1bには、アンチモンドープの

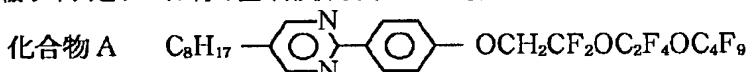
SnO_2 超微粒子（粒径約 10 nm ）を分散したシリカ溶液をスピナーで塗布し、加熱乾燥処理を施し、約 150 nm の厚さの配向制御膜5bを形成した。

【0034】基板1aにスペーサーとして、触媒化成工業株式会社製：真絲球（平均粒径 $2.4 \mu\text{m}$ ）を 300 個/ mm^2 密度で湿式散布し、基板1bには接着粒子を分

散媒としてイソプロピルアルコールを用い、130個/mm²の密度で湿式散布した。接着粒子として、東レ株式会社製：接着粒子（トレパール、平均粒径5.5μm）の表面に日本軽金属株式会社製：水酸化アミニウムB-1403を付着したもの用いた。

【0035】さらに、基板1bにシール材として三井東圧化学株式会社製：ストラクトボンドXN-21Fを塗布し、透明電極4a, 4bが互いに直交するように貼り合わせて空セルを作成した。この空セルの液晶注入口より下記に示すフッ素含有液晶組成物を注入し素子（セル）を作製した。

【0036】尚、基板サイズとシール材の塗布形状は図



化合物 B $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{N})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_6\text{OC}_4\text{F}_9$

化合物 C $\text{C}_6\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$

化合物 D $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ 

【0039】本組成物（重量比：化合物A/B/C/D/E=46/15/30/5/2）の物性パラメーターを以下に示す。

(0040)

【数2】

$$\text{相転移温度: } \text{Iso} \xrightarrow{77\text{ }^\circ\text{C}} \text{SmA} \xrightarrow{41\text{ }^\circ\text{C}} \text{Sm}^*\text{C} \xrightarrow{3\text{ }^\circ\text{C}} \text{Cryst}$$

自発分極 (30 °C) : $P_s = -31.1$ (nC/cm²)

【0041】ここで用いたスペーサー、接着粒子のゼータ電位はイソプロピルアルコール中で、大塚電子株式会社製、LEZA-600により測定した。この測定系では、電気泳動光散乱法（レーザードッpler方式）を用いて、粒子のゼータ電位を求めるものである。その結果、スペーサのゼータ電位は10.5mV、接着粒子のゼータ電位は-13.3mVであった。

【0042】この液晶セルを偏光顕微鏡下で観察し、配

向欠陥および反転不良の評価を下記の基準により行なったところ、本例では接着粒子周辺から配向欠陥や反転不良の欠陥は全く認められなかった。但し、スペーサーについては配向不良の状態であったが反転不良の欠陥は生じていなかった。さらに、シール材際から約 $500\mu\text{m}$ の領域はランダム配向が生じ配向不良であった。

【0043】スペーサー、接着粒子周辺についての配向欠陥、反転不良の評価は次の通り行った。

【0044】(配向欠陥の評価) 素子を一对の偏光板（クロスニコル）下で黒状態とし、これを観察し接着粒子、スペーサーを起点にして層（スマクチック層）法線の不連続欠陥の発生本数で評価した。欠陥の発生本数が0～4本の接着粒子又はスペーサーが測定領域内で80%以上であり、5本以上の接着粒子又はスペーサーが測定領域内で20%未満である場合その素子の該当構造体について配向良好とし、欠陥の発生本数が0～4本の接着粒子又はスペーサーが測定領域内で80%未満であり、5本以上の接着粒子又はスペーサーが測定領域で20%以上である場合その素子の該当構造体について配向不良（欠陥）とした。

【0045】(反転不良の評価) 素子を一对の偏光板（クロスニコル）下で白黒反転表示を行い、駆動中これを観察して約8μm未満の反転ドメインが生じる接着粒子又はスペーサーが約80%以上あり、約8μm以上の反転ドメインが生じる接着粒子又はスペーサーが測定領域内で約20%未満である場合その素子の該当構造体について反転良好とし、約8μm未満の反転ドメインが生じる接着粒子又はスペーサーが測定領域内で約80%未満であり、約8μm以上の反転ドメインが生じる接着粒子又はスペーサーが測定領域内で約20%以上である場合その素子の該当構造体について反転不良の欠陥とした。

【0046】 尚、上記スペーサー、接着粒子の評価は素子のほぼ中央部で800μm×800μmの領域を顕微鏡観察し、この領域内のスペーサー又は接着粒子の周辺の状態が上記の基準になっているか否かで判断した。シール材際の配向不良の評価については、シール際を起点とし、表示エリア内へ400μm以上の領域のランダム配向部が生じている場合配向不良とした。

【0047】比較例1

実施例1と同様の方法で液晶セルを作成し、同様の液晶を注入した。但し、接着粒子として東レ株式会社製：接着粒子（トレパール）を用いた。ここで用いた接着粒子のゼータ電位は+53mVであった。この液晶セルを偏光顕微鏡下で観察したところ、接着粒子の周辺については、配向不良が生じ、また層方向へメモリー性の破綻した反転不良の欠陥（8μm以上）が認められた。さらに、スペーサー周辺やシール際も実施例1と同様の配向不良の状態であった。

【0048】実施例2

実施例1と同様の方法で液晶セルを作成し、同様の液晶を注入した。但し、接着粒子として東レ株式会社製：接着粒子（トレパール）の表面に白水株式会社製：酸化亜鉛（亜鉛華1号）を付着したものを用いた。ここで用いた接着粒子のゼータ電位は-33.5mVであった。

【0049】 この液晶セルを実施例1と同様に偏光顕微鏡下で観察したところ、接着粒子周辺からの配向不良や反転不良の欠陥は認められなかった。但し、スペーサー周辺やシール際については配向不良の状態であった。

【0050】実施例3

実施例1と同様の方法で液晶セルを作成し、同様の液晶を注入した。但し、スペーサーとして触媒化成工業株式会社製：真絲球（粒径2.4μm）の表面に三菱化学株式会社製：KYNAR（PVDF樹脂）をコーティングしたもの用いた。ここで用いたスペーサーのゼータ電位は-40.5mVであった。

【0051】 この液晶セルを実施例1と同様に偏光顕微鏡下で観察したところ、スペーサー及び接着粒子周辺についての配向状態は良好であり、反転不良の欠陥は認められなかった（反転良好であった）。但し、シール際は配向不良の状態であった。

【0052】参考例1

実施例1と同様の方法で液晶セルを作成し、同様の液晶を注入した。但し、シール材として三井東圧化学株式会社製：ストラクトボンドXN-21Fにゼータ電位が-35.0mVである白水株式会社製：酸化亜鉛（亜鉛華1号）を混合したものを用いた。この液晶セルを実施例1と同様に偏光顕微鏡下で観察したところ、シール際からの配向欠陥の領域は200μm以下であった。

【0053】

【発明の効果】 以上説明した様に、本発明において基板間に選択的に設けられる構造体のゼータ電位を規定することにより、かかる構造体周辺の配向不良、反転不良の欠陥を防ぐことが可能となり、表示特性に優れた液晶素子が実現する。

【図面の簡単な説明】

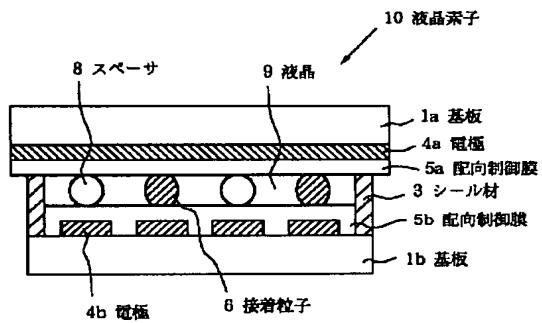
【図1】 本発明の液晶素子の構成の一実施形態を示す概略図である。

【図2】 本発明の実施例の素子における基板とシール材形成の寸法の関係を示す図である。

【符号の説明】

- 1 a, 1 b 基板
- 3 シール材
- 4 a, 4 b 電極
- 5 a, 5 b 配向制御膜
- 6 接着粒子
- 8 スペーサー
- 9 液晶
- 10 液晶素子
- 21 注入口
- 22 流出口

【図1】



【図2】

